

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-280766

⑪ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)11月17日

C 08 L 83/05  
83/07

LRN

6609-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑬ 発明の名称 硬化性シリコンゲル組成物

⑭ 特 願 昭62-116664

⑮ 出 願 昭62(1987)5月13日

⑯ 発 明 者 松 本 安 司 群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコン株式会社内

⑯ 発 明 者 中 村 信 夫 群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコン株式会社内

⑰ 出 願 人 東芝シリコン株式会 東京都港区六本木6丁目2番31号  
社

⑱ 代 理 人 弁理士 古 谷 馨

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

硬化性シリコンゲル組成物

## 2. 特許請求の範囲

1 (A)  $(CH_3)_2SiO$  単位80~97.7モル%、 $CH_3SiO_{0.5}$ 、単位2.0~10.0モル%、 $(CH_3)_3SiO_{0.5}$ 、単位0.2~9.0モル%及び $H(CH_3)_2SiO_{0.5}$ 、単位

0.1~1.0モル%から基本的になり、25℃

における粘度が50~10,000cPの範囲のポリ

メチルハイドロジェンシロキサン

(B) 1分子当たり少なくとも平均1.5個のアル

ケニル基を有するポリオルガノシロキサン、

当該アルケニル基が(A)成分のポリメチル

ハイドロジェンシロキサンのケイ素結合水

素原子の1モル当たり平均0.2~5.0モルと

なるように選択されてなる量、及び

(C) 付加反応用触媒、(A)成分と(B)成分の

合成量に対し、触媒金属元素の量として0.01

~50ppmとなる量

からなることを特徴とする硬化性シリコン

ゲル組成物。

2 (A) 成分中、 $H(CH_3)_2SiO$ 単位の占める割合

が0.2~0.5モル%である、特許請求の範囲

第1項記載の組成物。

3 (B) 成分のアルケニル基がビニル基である、

特許請求の範囲第1項記載の組成物。

4 (B) 成分が有機基総量に対し0.15~50%の

アルケニル基を含有してなるポリオルガノシ

ロキサンであり、その添加量が(A)成分100

重量部に対し0.1~30重量部の範囲である、

特許請求の範囲第1~3項の何れか1項に記

載の組成物。

5 (B) 成分が有機基総量に対し0.25~25%の

アルケニル基を含有してなるポリオルガノシ

ロキサンであり、その添加量が(A)成分100

重量部に対し0.2~20重量部の範囲である、

特許請求の範囲第1~4項の何れか1項に記

載の組成物。

6 (B) 成分が有機基総量に対し1~15%のア

ルケニル基を含有してなるポリオルガノシロ

キサンであり、その添加量が(A)成分100重量部に対し0.5～10重量部の範囲である、特許請求の範囲第1～5項の何れか1項に記載の組成物。

7 (C)成分が白金化合物である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔発明の技術分野〕

本発明は硬化してシリコンゲルを生成するポリオルガノシロキサン組成物に関するものである。特に、この組成物は、周囲の雰囲気や異物に対する硬化性の阻害やゲルの針入度変化が少なく、また低温(−60℃)下においてもゲル化物の結晶化が生起しない極めて優れた耐寒性を有している。従って、本発明の組成物は、電気・電子部品の生産性や信頼性の向上に有用な材料として、推奨しうるものである。

#### 〔発明の技術的背景とその問題点〕

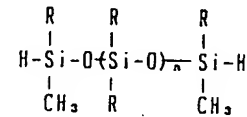
ビニル基を有するポリオルガノシロキサンとケイ素原子に結合した水素原子を有するポリオ

で示され、25℃における粘度が10,000cSt以下の液状ポリオルガノハイドロジェンシロキサン、及び(ハ)白金触媒からなるオルガノシロキサンポッティングコンパウンドが例示されている。

しかし、(イ)～(ハ)からなる組成物では、(イ)成分が実質的に線状ポリオルガノシロキサンであるために、有機基の一部に耐アーク性などの電気特性の重視や製品コストなどの理由でフェニル基を使用できないような場合には、電気・電子用部品のポッティングやエンキャプシュレーションの用途において耐寒性が大きな問題となることがある。このような場合には、更に上記組成物に、(ニ)  $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$  単位が1～7モル%、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{0.5}$  単位が1～8モル%及び $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$  単位が85～95モル%から本質的になり、25℃における粘度が20～1,000cStの分岐状のポリメチルシロキサンを、希釈剤として(イ)+(ロ)+(ハ)+(ニ)の総重量に対し23重量%以下の割合で添加してなる組成物が記載されている。この場合、(ニ)成分の添加

ルガノハイドロジェンシロキサンとを、白金化合物の触媒作用により付加反応させて硬化物を得る、いわゆる付加型シリコン組成物は電気・電子業界を初めとして既に広い産業分野で使用されている。なかでも、その架橋密度を低めに調節したゲル状組成物は、その特異な物理的特性から、デリケートな電子部品のポッティング、コーティング又はエンキャプシュレーションに広く使用されている。

こうしたシリコンゲル組成物は以前からよく知られている。例えば、米国特許第3,020,260号明細書には、(イ)ベースポリマーとして  $\text{RViSiO}$  単位、 $\text{R}_2\text{SiO}$  単位及び  $\text{CH}_3\text{R}_2\text{SiO}$  単位からなり、25℃における粘度が100～10,000cStの実質的に線状構造を有するポリオルガノシロキサン(ただし単位式中のRはメチル基及びフェニル基であり、Viはビニル基を示す)、(ロ)一般式



によって耐寒性の向上が認められるものの、基本的に架橋反応を行う基を有していないために、硬化物の表面への油状物の滲みがあったり、ゲル状物の強度が弱くなり過ぎるなどの欠点があった。

これら欠点を改良するため、特開昭58-7452号公報には、(ホ)ベースポリマーとして  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  単位が80～96.5モル%、 $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$  単位が2.0～10.0モル%、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{0.5}$  単位が1.25～6.0モル%及び  $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{0.5}$  単位が0.25～4.0モル%からなる分岐状ビニル基含有ポリメチルシロキサン、(ヘ)1分子当たり平均1個より多いケイ素結合水素原子を有し、実質的に前記(ロ)成分と同様のポリオルガノハイドロジェンシロキサン、及び(ト)前記(ハ)成分と同様の白金触媒とからなる硬化性シロキサン組成物が記載されている。この場合、前記(ニ)成分と同様の分岐状ポリオルガノシロキサン(ホ)成分をベースポリマーに使用しているために、耐寒性は前記米国特許より優れており、

また架橋反応基としてビニル基を有しているために硬化物表面への油状物の滲みもないように改善されている。しかし、この硬化性組成物において軟質のゲル状物を得るには、(ホ)成分中のビニル基と(ヘ)成分中のケイ素結合水素原子との比率を厳密に決め、架橋密度を調節する必要がある。即ち、軟質ゲルを得るには、架橋密度を極端に低く抑えることが必要である。そのために架橋反応の調節が困難となり、例えば架橋反応を抑制する極微量の不純物の混入や異物との接触などによって、硬化が十分に進行しなかったり、またしばしば反応系中に未反応のケイ素結合水素原子やケイ素結合ビニル基が残存する。このため、得られた軟質ゲルが高温に曝されるような場合には、熱によってゲルの硬さが変化し、高密度電子部品のような微細部品にストレスなどの悪影響を及ぼして信頼性を損なう結果となり、当業界より大きな欠点として指摘されていた。

#### (発明の目的)

し、本発明をなすに至った。

また、本発明の組成物は、ハンダフラックスなどのゲルの硬化性に影響する異物と接触した場合でも、硬化性が損なわれることがないという特長も見出された。

即ち本発明は、

- (A)  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  単位80~97.7モル%、 $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$  単位2.0~10.0モル%、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1.5}$  単位0.2~9.0モル%及び $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1.5}$  単位0.1~1.0モル%から基本的になり、25℃における粘度が50~10,000cPの範囲のポリメチルハイドロジェンシロキサン
- (B) 1分子当たり少なくとも平均1.5個のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン、当該アルケニル基が(A)成分のポリメチルハイドロジェンシロキサンのケイ素結合水素原子の1モル当たり平均0.2~5.0モルとなるように選択されてなる量、及び
- (C) 付加反応用触媒、(A)成分と(B)成分の合成量に対し、触媒金属元素の量として0.01~

本発明の目的は、このような欠点を解消しようとするものであり、高密度の電気・電子部品の軟質絶縁保護剤として使用した場合に高い信頼性が得られるような、絶縁性に優れ、加熱による特性変化が少なく、かつ耐寒性にも優れるなどの特長を有する、硬化性シリコーンゲル組成物を提供することである。

#### (発明の構成)

本発明者らは、このような目的を達成すべく鋭意検討した結果、ベースポリマーとして反応性の高い $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1.5}$  単位を末端に有する分岐状ポリメチルハイドロジェンシロキサンであって、予め $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1.5}$  単位の含有量を低く、しかも狭い範囲に限定してなるポリメチルハイドロジェンシロキサンを使用することにより、架橋剤となるビニル基含有ポリオルガノシロキサンのビニル基量をそれほど厳しく限定することなく、容易に軟質ゲルが得られること、及びそのゲルが加熱によって硬さ(針入度)の変化が少なく且つ耐寒性にも優れていることを見出

50ppm となる量

からなることを特徴とする硬化性シリコーンゲル組成物である。

本発明で用いられる(A)成分は、シリコーンゲル組成物のベースポリマーであって、硬化後に優れた耐寒性が得られるように分岐型の分子構造を有し、その分子鎖末端の数個所に反応性の高いケイ素結合水素原子を配して、硬化スピードまたは硬化時の異物の混入やそれとの接触などによる加硫阻害を受け難いように選択されたポリオルガノハイドロジェンシロキサンである。即ち、このポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、ジメチルシロキサン単位 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]$ 、モノメチルシロキサン単位 $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5})$ 、トリメチルシロキサン単位 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1.5}]$ 及びジメチル水素シロキサン単位 $[(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1.5}]$ から基本的に構成された液状ポリマーである。

このポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、適度の粘度を有する液状である必要性から、ジメチルシロキサン単位を主要構成単位として

いる。従って、この単位はポリマー中の全シロキサン単位の80～97.7モル%の範囲で変動することができるが、好ましくはポリマー中の90モル%以上を占める場合に好結果が得られる。次のモノメチルシロキサン単位は、ポリマー中の全シロキサン単位の2.0～10.0モル%の範囲を含むことができるが、更に好ましくは3.0～8.0モル%を占める方が好結果が得られる。この $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ 単位は、3官能性構造単位であり、ポリオルガノシロキサンの分子構造を分岐型(クシ型)にするのに用いられる。この分岐構造を有するポリオルガノシロキサンは、線状ポリジオルガノシロキサンが $-40^\circ\text{C}$ 付近で非流動、結晶化するのに対し、 $-60^\circ\text{C}$ においても流動性があり、そして $-100 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度範囲で示差走査熱量計による結晶化温度( $T_m$ )を測定した結果においても、 $T_m$ が観察されなかった。

更に、次のトリメチルシロキサン単位は、主としてポリマーの末端停止基として作用するもので、ポリオルガノシロキサンの安定化と粘度

の調節のために用いられる。この単位は全シロキサン単位の0.2～9.0モル%の範囲を占めることができる。最後のジメチル水素シロキサン単位は、トリメチルシロキサン単位と同様にポリマーの末端停止基としての効果を利用する以外に、シリコーンゲル組成物中のアルケニル基とケイ素結合水素原子との白金触媒による架橋反応を行うために使用される。この単位はポリマー中の全シロキサン単位の0.1～1.0モル%の比較的狭い範囲、更に好ましくは0.2～0.5モル%の範囲で含むことができる。この範囲を予め狭く設定しているのは、(1)軟質シリコーンゲルを得やすいこと、(2) $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{0.5}$ 単位のケイ素結合水素原子は $\text{H}(\text{CH}_3)\text{SiO}$ 単位の水素原子に比してアルケニル基との反応性が高く、架橋点として有効に使用されるため、硬化シリコーンゲル中に未反応基として残存し難いこと、などの理由からである。ただし、0.1モル%未満になるとゲルの生成が困難となり、また1.0モル%を超えるとゲルが硬くなり過ぎたり、そ

の硬さを低目に調節するために特殊なアルケニル基含有ポリオルガノシロキサンを必要としたり、アルケニル基の量を厳密に調節する必要があるため、加硫阻害などの問題が生じて好ましくない。

このようなポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、トリメチルクロロシラン及びジメチル水素クロロシランを周知の方法で加水分解したり、更にそれを酸性系触媒で再平衡化するか、又はジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン及びトリメチルクロロシランの共加水分解物を得た後に、 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ やオクタメチルシクロテトラシロキサンを加え、硫酸、酸性白土のような酸触媒の存在下で平衡化させることによって得られる。同様に、上記クロロシランの代わりにそれぞれのアルコキシシランを用いても、本発明に適したポリマーが得られる。

本発明で使用するポリオルガノハイドロジ

ェンシロキサンの $25^\circ\text{C}$ における粘度は、使用に際しての流動性や作業性などから、50～10,000 cPの範囲から選ばれる。粘度が50 cP未満ではシリコーンゲルに十分な強度が得られず、10,000 cPを超えると流動性や脱泡性などの作業性が悪くなって好ましくない。

かくして、従来からのビニル基をベースポリマーとするシリコーンゲル組成物に比較して、ケイ素結合水素原子の高い反応性を有し、かつ斯かるケイ素結合水素原子の割合を比較的低くしたポリオルガノハイドロジェンシロキサンをベースポリマーとする本発明のシリコーンゲル組成物は、次の(B)成分であるアルケニル基含有ポリオルガノシロキサンのアルケニル基の量やそのケイ素結合水素原子に対するモル比などによって、硬化性が影響を受け難いばかりか、電子部品製造時の異物やハンダなどに対しても加硫阻害を受け難いという利点を有している。

本発明で用いられる(B)成分は、アルケニル基含有ポリオルガノシロキサンであり、(A)成

分のケイ素結合水素原子と触媒の存在下に付加反応してゲル状物を形成する架橋剤として作用するものである。従って、この(B)成分は、架橋を形成するために1分子中に少なくとも平均1.5個のアルケニル基を含有することが必要である。

アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、2-(4-ビニルシクロヘキシル)エチル基、p-ビニルフェニル基などが例示されるが、合成及び入手の容易さなどからビニル基が特に好ましい。また、ケイ素に結合するアルケニル基は、同一ケイ素原子に1個以下で結合していることが好ましく、同一ケイ素原子に2個以上結合することも可能であるが、その場合にはアルケニル基が架橋に有効に使用されなかったり、耐熱性が低下したり、また原料としての合成や入手が困難であったりして、通常では使用しない。更に、アルケニル基は分子の末端、分子の中間のいずれのケイ素原子に結合していてもよく、

またその両方に結合していてもよい。

(B)成分のケイ素結合に結合した残余の有機基としては、メチル基、フェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基などが例示されるが、(A)成分との相溶性が得られやすいことなどから、その全部又は大部分はメチル基であることが好ましい。また、(B)成分の分子の形状は、直鎖状、分岐状のいずれでも差し支えなく、またその粘度についても特に規定するものではないが、(A)成分との相溶性のよいポリオルガノシロキサンを選択することが望ましい。

このような(B)成分は、クロロシラン類、例えばジメチルビニルクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、メチルビニルフェニルクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルメチルジクロロシラン、テトラクロロシラン又は相当するアルコキシシラ

ン類を用いて、(A)成分と同様に共加水分解、酸又は塩基性重合触媒を用いての平衡化、或いは低分子量ポリオルガノシロキサンを用いての共重合など、公知の方法によって得ることができる。

このようにして得られたアルケニル基含有ポリオルガノシロキサンを用いて本発明を実施する場合、その添加重量部は、原則的には(B)成分中のアルケニル基が(A)成分中のケイ素結合水素原子の1モル当り平均0.2~5モルとなるように選択されるべきである。

アルケニル基が(A)成分中のケイ素結合水素原子に対し、0.2モル未満となるような量では満足なゲル状物が得られず、5モルを超える場合には、使用しても差し支えないが、未反応アルケニル基によるゲルの耐熱性の低下や、硬化不良などがあって好ましくない。

次に、本発明においては(A)成分のポリシロキサンの骨格が分岐構造をしているために耐寒性が改善されるわけであり、(A)成分が主成分

である必要がある。従って、単に(A)成分中のケイ素結合水素原子に対するケイ素結合アルケニル基のモル比のみで(B)成分の添加量を規定するのは不都合である。そのため、本発明の(B)成分はその添加重量によっても制限する必要がある。即ち本発明は、上記のアルケニル基/ケイ素結合水素原子の比率を保ちながら、(A)成分100重量部に対し(B)成分の添加量を0.1~30重量部の範囲から選択すべきである。この場合に、(B)成分中のアルケニル基の量は(B)成分のポリオルガノシロキサン中の有機基総量に対し0.15~50%の範囲であることが好ましい。(B)成分の添加量及びアルケニル基の量は、ゲルの耐寒性、架橋効率、耐熱性及び混合、脱泡、流動性のような作業性などの維持、向上を考慮すると、好ましくはポリオルガノシロキサンの添加量が0.2~20重量部で有機基総量に対するアルケニル基が0.25~25%の範囲、更に好ましくはポリオルガノシロキサン0.5~10重量部の添加で有機基総量に対するアルケニル基が1.0

～15%の範囲である。(B)成分の添加量が0.1重量部未満では、ケイ素結合アルケニル基を多量に含有するポリオルガノシロキサンを使用しなければならず、それによって耐熱性の低下、混合や架橋の不均一などの原因となって好ましくない。また、(B)成分の添加量が30重量部を超えると、ゲル状硬化物の耐寒性が損なわれるため好ましくない。

本発明で用いられる(C)成分は、(A)成分のケイ素結合水素原子と(B)成分のアルケニル基との間の付加反応を促進させるための触媒で、既に公知である塩化白金酸、塩化白金酸とアルコールとの反応物、白金とオレフィン類との錯体、白金とケトン類との錯体、白金とビニルシロキサンとの錯体、白金とトリフェニルホスフィン又はトリフェニルホスファイトとの錯体などで例示される白金系触媒、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、パラジウム黒とトリフェニルホスフィンとの混合物などで例示されるパラジウム系触媒、或いはロジウム

とホスフィン化合物との錯体などのロジウム系触媒が使用できるが、触媒効果と取り扱いの容易さから白金系触媒が特に好ましい。(C)成分の配合量は、(A)成分と(B)成分の合計量に対し、触媒金属元素の量として0.01～50ppmの範囲となる量である。0.01ppm未満では付加反応が十分に進行しないためにゲル状物が得られず、また50ppmを超えると耐熱性が低下し、本発明の特長を発揮できなくなる。

本発明の組成物は、上記(A)、(B)及び(C)成分以外に、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オールのようなアセチレン系アルコール、又はそれらアルコールとシラン及び/又はポリシロキサンとの酸素原子を介してのSi-O-C型反応生成物であるアルキニル基含有シラン及び/又はポリシロキサンなどの付加反応抑制剤を含むことができる。このような反応抑制剤の共存又は室温付近で低活性の白金系触媒を使用すると、(A)～(C)成分を同一容器内に保存することができ、

実際に使用する場合に計量、混合、脱泡などの手間が省けて便利である。また、反応スピードや室温硬化などが重要な場合は、高活性の白金系触媒を使用し、反応抑制剤を適宜使用したり、使用しなかったりして調節し、(A)成分と(B)成分と(C)成分とを別容器にしておき、使用の直前にそれらを均一に混合し、減圧脱泡して用いてもよい。

また、本発明の組成物には、必要に応じて更に無機質充填剤を添加し、用途に応じて組成物の作業性、硬化後の硬さや機械的強度などを調節することができる。このような無機質充填剤としては、煙霧質シリカ、シリカエアロゲル、沈澱シリカ又はそれらが有機シラン及び/又はシロキサンで表面処理されたシリカなどを例示することができる。更に、トルエンやヘキサンのような有機溶剤、ポリジメチルシロキサンのような粘度調節又は希釈剤、アゾ系又はアントラキノン系などの有機顔料、各種金属の酸化物又はそれら金属の脂肪酸塩からなる耐熱性向上

剤、接着向上剤としてのシランカップリング剤、系の中和剤なども、本発明の効果を損なわない範囲内で併用しても何ら差し支えない。

#### 〔発明の効果〕

上記した組成からなる本発明の硬化性シリコーンゲル組成物は、常温又は僅かの加熱により硬化して、衝撃吸収性、低温特性及び電気絶縁性に優れた軟質のゲル状物に転化する。また、本発明の組成物は、電気・電子部品の製造段階において、半田付け工程でのフラックスによる加硫阻害に対して高い抵抗性があり、そのために硬化不良が起こり難いという利点を有している。従って、本発明の組成物を電気・電子部品に適用すると、部品の設計及び製造工程における半田フラックスとの接触を従来の組成物ほどに注意する必要がないため、これまでの煩雑な洗浄工程を大幅に簡略化できるという効果が得られる。更に、硬化したシリコーンゲルは、-60℃の低温化においても針入度変化が殆どなく、優れた柔軟性を有しているため、電子部品、特

にはハイブリッドICや高密度実装電子部品における高信頼性や長寿命化を達成するのに著しい効果がある。

#### (実施例)

以下において、実施例、参考例及び比較例を掲げ、本発明を更に詳しく説明する。なお、これらの例中、部はいずれも重量部、Meとはメチル基、Viとはビニル基を表すものとする。

##### 参考例1

HMe<sub>2</sub>SiOSiMe<sub>2</sub>H 0.24部、オクタメチルシクロテトラシロキサン(Me<sub>2</sub>SiO)<sub>4</sub> 85.46部及び酸性白土1.0部をセパラブルフラスコに取り、かきまぜながら60℃で4時間保ち、平衡化反応させた。続いて、60モル%のMe<sub>2</sub>SiO、33.3モル%のMeSiO<sub>1.5</sub>及び6.7モル%のMe<sub>2</sub>SiO<sub>0.5</sub>を基本構造組成とする各クロシランからの共加水分解物14.3部を加え、80℃、3時間の条件で平衡化反応を行い、冷却後得られた反応混合物から酸性白土を減圧濾別した。濾液の無色透明なポリオルガノハイドロジェンシロキサンを150℃、

10mmHgの減圧下で低留分を留去し、ベースポリマー(I)を得た。ベースポリマー(I)は、25℃における粘度が490cPであり、その水素含有量を測定したところ、HMe<sub>2</sub>SiO<sub>0.5</sub>単位を0.27モル%含有するものであった。残りの単位は、Me<sub>2</sub>SiO単位が93.9モル%、MeSiO<sub>1.5</sub>単位が4.86モル%、Me<sub>2</sub>SiO<sub>0.5</sub>単位が0.98モル%であった。

##### 参考例2

HMe<sub>2</sub>SiOSiMe<sub>2</sub>H 0.26部、Me<sub>2</sub>SiO(Me<sub>2</sub>SiO)<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> 1.38部及び(Me<sub>2</sub>SiO)<sub>4</sub> 98.36部を仕込み、参考例1と同様に酸性白土1.0部を加えて、60℃、8時間の条件で平衡化反応を行った。酸性白土を濾別後に、濾液を150℃、10mmHgで低留分を減圧留去した。得られたポリメチルハイドロジェンシロキサンは、実質的に線状構造をした無色透明の液体であり、25℃における粘度は680cPであった。このベースポリマー(II)は、各単位量としてMe<sub>2</sub>SiO単位99.02モル%、Me<sub>2</sub>SiO<sub>0.5</sub>単位0.72モル%及びHMe<sub>2</sub>SiO<sub>0.5</sub>単位0.26モル%からなるものであった。

##### 実施例1

参考例1で得たベースポリマー(I)100重量部に、架橋剤としてMe<sub>2</sub>SiO<sub>0.5</sub>単位で末端停止され、MeViSiO単位を10モル%含有し、残部がMe<sub>2</sub>SiO単位からなる、25℃における粘度が4,000cPのポリメチルビニルシロキサン4.0部及び白金金属として4.0重量%含有するように調製された塩化白金酸の2-エチルヘキサノール溶液0.02部(全ポリオルガノシロキサンに対し白金金属として7.6ppmになる量)を均一に混合し、硬化性シリコーンゲル組成物(1)を得た。この組成物(1)は、25℃における粘度が510cPの無色透明の油状物であった。この組成物中のVi-Si/H-Siの比は1.454であった。

組成物(1)30mlを50mlのガラスビーカーに取り、150℃の熱風乾燥機で1時間加熱硬化し、透明なシリコーンゲルを得た。それを冷却後、シリコーンゲルの硬さを測定するために、ASTM D 1403に準じた1/4スケールコーンを使用して針入度(5秒値)を測定した。その結果は第1

表に示すように71の針入度であった。次に、シリコーンゲルを-60℃の低温槽内に168時間保った後、取り出し直後の針入度を測定した。その針入度を第1表に示すが、-60℃においてもゲルの硬さに変化はなかった。このゲルを室温に戻し、更に200℃、72時間乾燥機に入れて耐熱試験を行った。その結果を第1表に示した。取り出し冷却後の針入度は68であり、変化は殆どなかった。

次に、示差走査熱量計(DSC)であるデュポン990(デュポン社商品名)を使用して、硬化したシリコーンゲルの示差走査熱量曲線を-100~100℃の範囲で得た。その分析結果では、第1表に示すようにゲルの結晶化温度(T<sub>m</sub>)を示すピークは観察されなかった。

次いで、このシリコーンゲル組成物(1)の耐半田フラックス性の試験を行った。耐フラックス性評価には、フラックスの主成分であるロジンとして、アビエチン酸の2%トルエン溶液を組成物中にそれぞれ重量で1%、2%及び3%添

加し、均一に混合した後に各試料について前記と同様の条件で加熱硬化し、得られたゲルそれぞれについて針入度を測定し、その影響を調べた。その結果は第1表に示すように、フラックス（アビエチン酸）に対して抵抗性のある組成物であることが明らかである。

#### 実施例 2

$\text{Me}_2\text{SiO}$  単位 96.5 モル%、 $\text{MeSiO}_{1.5}$  単位 2.0 モル%、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$  単位 1.0 モル% 及び  $\text{HMe}_2\text{SiO}_{0.5}$  単位 0.5 モル% からなり、25℃における粘度が 5,400cP のポリメチルヒドロジェンシロキサンを参考例 1 と同様にして得た。このベースポリマー（Ⅲ）100 部に実施例 1 で用いたポリメチルビニルシロキサン 2.0 部及び白金触媒として塩金白金酸とジビニルテトラメチルジシロキサンとを反応させて得た白金錯体（白金金属として 0.8 重量% を含有）を、全ポリオルガノシロキサンに対し白金金属として 5 ppm になる量である 0.064 部を添加し、均一なシリコーンゲル組成物(2) を得た。この組成物中の Vi-Si/H-

Si 比は 0.39 であった。

組成物(2) 30ml を 50ml のガラスビーカーに取り、150℃で 30 分間加熱硬化し、透明な軟質シリコーンゲルを得た。この硬化ゲルについても実施例 1 と全く同様の試験を行った。その結果は第 1 表に示す。

#### 比較例 1

参考例 2 で得られた線状のベースポリマー（Ⅱ）100 重量部、実施例 1 で用いたポリメチルビニルシロキサン 2.8 部及び実施例 2 で用いた白金錯体 0.08 部を均一に混合し、比較組成物 11 を得た。この組成物中の Vi-Si/H-Si の比は 1.06 であった。

比較組成物 11 を用いて、実施例 1 と全く同様の試験を行い、その結果を第 1 表に示した。第 1 表から明らかなように、DSC 測定において -41℃に  $T_m$  のピークが観察された。-60℃における針入度測定においても、柔軟性を全く失っていることを示している。

#### 比較例 2

った。

比較組成物 13 についても、実施例 1 と全く同様の試験を行い、その結果を第 1 表に示した。第 1 表から明らかなように、比較組成物 13 においては、耐熱性が悪く、また耐フラックス性にも好結果が認められなかった。

#### 実施例 3

実施例 2 で用いたベースポリマー（Ⅲ）100 重量部に、 $\text{Me}_2\text{ViSiO}_{0.5}$  単位で末端停止され、 $\text{MeViSiO}$  単位を 5.0 モル%、ジフェニルシロキサン単位 5.0 モル%、残部が  $\text{Me}_2\text{SiO}$  単位からなる 25℃における粘度が 1,000cP のポリメチルビニルフェニルシロキサン 3.0 部及び実施例 2 の白金錯体 0.06 部を均一に混合し、シリコーンゲル組成物(3) を得た。この組成物中の Vi-Si/H-Si 比は 0.5 であった。

組成物(3) を用い、実施例 1 と同様に加熱硬化及び試験を行った。その結果を第 1 表に示す。

ベースポリマーとして、両末端にジメチルビニルシロキサン単位を有し、25℃における粘度が 5,000cP のポリジメチルシロキサン 100 部、架橋剤としてヘプタメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルシクロテトラシロキサン及びペンタメチルシクロテトラシロキサンをそれぞれ 10 モル%、85 モル%、5 モル% 含む混合物を 1.5 部及び実施例 2 で使用した白金錯体 0.07 部を均一に混合し、比較組成物 12 を得た。この比較組成物中の Vi-Si/H-Si 比は 0.76 であった。

比較組成物 12 を用いて、実施例 1 と全く同様の試験を行い、その結果を第 1 表に示した。

#### 比較例 3

$\text{Me}_2\text{SiO}$  単位 94.0 モル%、 $\text{MeSiO}_{1.5}$  3.0 モル%、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$  単位 2.5 モル%、 $\text{Me}_2\text{ViSiO}_{0.5}$  単位 0.5 モル% からなり、25℃における粘度が 1,500 cP のポリメチルビニルシロキサンを 100 部、比較例 2 で用いた架橋剤 3.9 部及び実施例 2 の白金錯体 0.7 部を均一に混合し、比較組成物 13 を得た。この組成物 13 の Vi-Si/H-Si 比は 0.5 であ



第 1 表

	実 施 例			比 較 例		
	1	2	3	1	2	3
組 成 物 No	1	2	3	11	12	13
初 期 針 入 度	71	75	68	75	60	63
-60℃、168Hr 放置直後の針入度	71	75	69	1	1	63
耐熱試験後の針入度	68	70	61	55	43	17
T <sub>m</sub> (℃)	なし	なし	なし	-41	-41	なし
耐フラックス性						
アビエチン酸溶液 1%	77	81	74	80	71	81
" 2%	86	91	86	94	95	105
" 3%	99	103	100	105	硬化 不良	硬化 不良